

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-080218

(43)Date of publication of application : 13.03.1992

(51)Int.Cl.

C08F220/22

C08F214/06

C08F214/08

C09K 3/18

C09K 3/18

(21)Application number : 02-190817

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 20.07.1990

(72)Inventor : SHIOYA GENICHIROU
KAMATA TAKASHI

(54) AQUEOUS WATER AND OIL REPELLENT DISPERSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the title repellent excellent in storage stability by specifying the concn. of unreacted vinyl or vinylidene chloride in the repellent which contains a copolymer obtd. by copolymerizing vinyl or vinylidene chloride with specific compds.

CONSTITUTION: In a water and oil repellent contg. a copolymer obtd. by copolymerizing vinyl or vinylidene chloride, a polymerizable polyfluoroalkyl compd. (e.g. a perfluoroalkylethyl acrylate), and a compd. copolymerizable with the polyfluoroalkyl compd. (e.g. dioctyl maleate, N,N-dimethylacrylamide), the concn. of unreacted vinyl or vinylidene chloride is regulated to 10ppm or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A) 平4-80218

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月13日

C 08 F 220/22

MMT

7242-4 J

214/06

MKF

7602-4 J

214/08

MKH

7602-4 J

C 09 K 3/18

1 0 2

8318-4 H

1 0 3

8318-4 H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 水分散型撥水撥油剤

⑯ 特 願 平2-190817

⑰ 出 願 平2(1990)7月20日

⑱ 発 明 者 塩 治 源 市 郎 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1

⑲ 発 明 者 鎌 田 俊 神奈川県横浜市緑区荏田町297-3

⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

水分散型撥水撥油剤

2. 特許請求の範囲

1. ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物と塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびこのポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを共重合して得られる共重合体を含む撥水撥油剤中の未反応塩化ビニルモノマーまたは塩化ビニリデンモノマー濃度を10ppm以下としてなる水分散型撥水撥油剤。

2. 共重合体 100重量部に対する塩化ビニル又は塩化ビニリデンの共重合割合が20~80重量部である請求項1に記載の水分散型撥水撥油剤。

3. ポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物が、水酸基を側鎖に含有する化合物又は、窒素原子を側鎖に含有する化

合物である請求項1に記載の水分散型撥水撥油剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、改良された撥水撥油剤に関するものであり、更に詳しく言えば、高い撥水撥油性と洗濯耐久性を有しかつ製品の経時変化のきわめて少ない撥水撥油剤に関するものである。

〔従来技術〕

従来より、フッ素系撥水撥油剤として、ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびこのポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを共重合させたものが撥水撥油性に非常に有用である事が知られている。しかるにこれらの共重合体はエマルションの機会的安定性や長期の保存安定性に劣るという欠点を有していた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、従来技術が有していた塩化

ビニルまたは塩化ビニリデンを共重合成分として含む水分散型のフッ素系撥水撥油剤において、洗濯やドライクリーニングなどの実用上の耐久性などを阻害する事なく従来品の懸案であった、保存時の経時変化にともなう撥水撥油剤の形態変化や性能の低下などの問題を有さない保存安定性に優れた撥水撥油剤を提供することである。

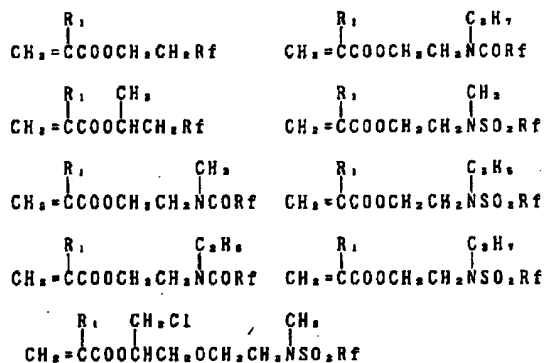
[課題を解決するための手段]

本発明者はポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびこのポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを共重合させて得られる水分散型のフッ素系撥水撥油剤の優れた性能と、洗濯やドライクリーニングなどの耐久性をそこなうことなく、保存安定性に優れた撥水撥油剤を提供することを目的として種々の研究、検討を重ねた結果、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンを共重合成分として含む水分散型のフッ素系撥水撥油剤において、重合後に未反

応モノマーとしてエマルジョン中に残存している塩化ビニル、塩化ビニリデンが、保存安定性を大きく阻害していることを見いだして本発明に至った。

すなわち本発明は、ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびこのポリフルオロアルキル基含有の化合物に共重合可能な化合物とを共重合させたのちに、エマルジョン中に含まれている未反応の塩化ビニル、塩化ビニリデンを減圧留去などの手法によってエマルジョン中から除外しエマルジョン中の未反応塩化ビニル、塩化ビニリデンの残存濃度を10ppm以下に抑えることで、保存時の形態変化や性能の低下などといった保存安定性上の問題を解消した優れた撥水撥油剤を供給するものである。

本発明で用いられるパーフルオロアルキル基を含有するアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルのごときフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物としては、



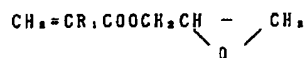
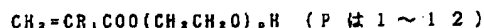
(ここでR₁は HもしくはCH₃)

のごときポリフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルを好適なものとしてあげることができ、これらの2種以上、または炭素数の異なる化合物を2種以上併用することも可能である。

前述のRfは炭素数3~21個、好ましくは4~16個の直鎖状または分岐鎖状のポリフルオロアルキル基であり、通常は末端部がパーフルオロアルキル基であるものが選定されるが、末端部に水素原子あるいは塩素原子を含む

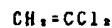
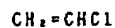
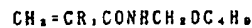
もの、あるいはオキシポリフルオロアルキレン含有基なども使用可能である。

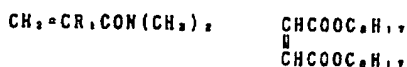
ポリフルオロアルキル基を含有するアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルのごときポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物と共重合可能な化合物としては、以下のごとき、ラジカル反応性の不飽和結合を持った化合物であり、



(ここでR₁は H、またはCH₃、R₂は H、またはC₆H₅、...でqは1から23であり好ましくは1~6)

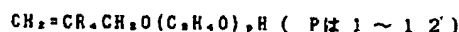
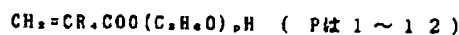
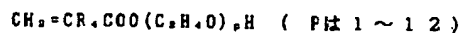
などのメタクリル酸およびアクリル酸もしくはそれらのエステル類や下式で示されるような





(ここでRはH、またはCH₃)

のごとき(メタ)アクリル酸アミド誘導体、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有ビニルモノマー、エチレン、ビニルアルキルエーテル、酢酸ビニル、マレイン酸無水物およびマレイン酸ジアルキルエステル、スチレン、 α -メチルスチレン、 ρ -メチルスチレン、アクリロニトリル、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、メチルビニルケトンなどが好ましい。このうち特に塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンは必須成分として必要である。また本発明においては、洗濯やトライクリーニング耐久性の向上と保存時の性能低下の防止を目的として、N-メチロールアクリルアミドを使用することが可能である。また同様の目的のためにN-メチロールアクリルアミドの代わりに、より安定性付与に効果的な、窒素を含有する共重合可能な化合物と水酸基を含有する共重合可能な化合物



(ここでRはH、またはCH₃)

等を好適なものとしてあげることができ、これらを併用することが可能である。

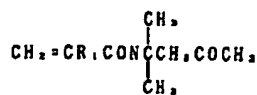
さらに共重合性化合物として、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンおよびN-メチロールアクリルアミドもしくは、窒素を含有する共重合可能な化合物と水酸基を含有する共重合可能な化合物以外に前述の共重合可能な化合物を1種以上併用することも可能である。これらのポリフルオロアルキル基を含まない重合し得る化合物を共重合させる事により、撥水撥油性や防汚性、洗濯耐久性、ドライクリーニング耐久性に加えて、溶解性、硬さ、触感などの種々の性質を改善することができる。

パーフルオロアルキル基を含有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのごときフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物

物との両者を必須成分として使用することも可能である。

共重合体 100重量部に対する塩化ビニルまたは塩化ビニリデンの共重合割合は20~80重量部が適当である。

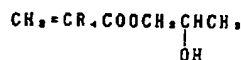
窒素含有する共重合可能な化合物としては、



(ここでRはH、またはCH₃)

等を好適なものとしてあげることができ、これらを併用することが可能である。

水酸基を含有する共重合可能な化合物としては、



とこの重合し得る化合物以外の共重合性化合物との共重合体を得るためには、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの各種の重合方法を採用し得る。また重合の開始方法も、開始剤による重合、放射線重合、光重合などの各種の重合開始方法を採用し得る。本発明における撥水撥油剤は、有機溶液や有機分散液の形態でも使用可能であるが、染色工程等への適用や、処理作業環境への影響を考慮すると、水分散型の形態で使用されることが好ましい。ゆえに分散補助剤として水可溶性の有機溶剤を併用し、界面活性剤の存在下で水中で乳化重合する方法が好ましい。

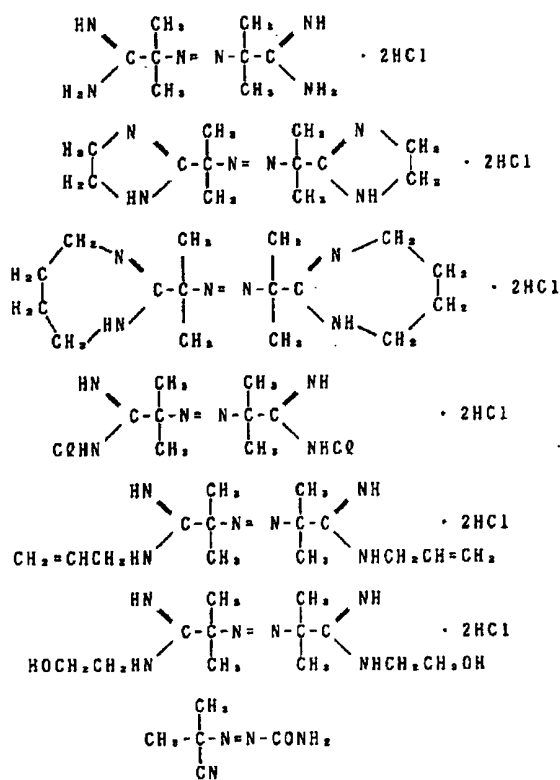
水分散型とするための分散剤としての界面活性剤は、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性系等各種のものが採用可能であり、これらを適宜併用してもよい。具体的にはポリオキシエチレンモノオレイルエーテル、ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテル、

ポリオキシエチレンモノオレイル酸エステル、ポリオキシエチレンモノアルキルカルボン酸エステル、ソルビタンエステル、ショ糖エステルなどのノニオン系界面活性剤や、3級アミンの酢酸塩、4級アンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤、アルキルスルホン酸とその塩、アルキルベンゼンスルホン酸とその塩、アルキルカルボン酸とその塩、アルコキシポリオキシエチレンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤、ペタイン型もしくはコリン、エタノールアミン等のリン酸エステル型などの両性系界面活性剤等が好ましい。

水可溶性の有機溶剤の存在は、ポリフルオロアルキル基を含有する重合しうる化合物の分散性を良好にし、他の共重合性ポリマーとの共重合性を良好にする。この目的に適した溶剤としては、ポリフルオロアルキル基を含有する重合しうる化合物に対して溶解性のある水可溶の溶媒であれば特に限定することなく用いることができるが、アセトン、メチルエチルケトンのご

ときケトン類、エチレングリコール、ポリエチレングリコールのごときエチレングリコール誘導体および、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテルのごときエチレングリコール誘導体のアルキルエーテル類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールのごときプロピレングリコール誘導体、シクロデキストリン、デキストリンのごときポリエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルのごときエステル類などが好適なものとして例示される。これらの有機溶剤の添加量は、本発明の重合体 100重合部あたり、通常 2 ~ 300重量部好ましくは 5 ~ 120部の範囲から選定される。

重合に用いる開始剤としてはアゾ開始剤や過酸化物系の開始剤のうち水溶性のものをもちいることが好ましい。たとえば、



などのアゾ系のアミノ化合物、環状アミノ化合

物、フェニル基を含有するアミノ化合物、ニトリル化合物の塩酸塩などの水溶性の開始剤および過硫酸カリウムなどの水溶性の過酸化物系の開始剤を好適なものとしてあげられる。重合温度は開始剤に応じて選ぶことができるが、通常 40℃ ~ 80℃ が好適である。

重合反応の後に、エマルジョンから未反応の塩化ビニル、塩化ビニリデンを除く方法としては、特に限定することなく、既存の種々の方法が利用できる。たとえば、減圧による留去、常圧加熱下での攪拌による留去、加熱下での空気もしくは窒素気流、スチームのバブリングによる留去、充填塔やスピンコーター、円筒状の揮発装置などを利用する方法などが例示されるが特にこれらの例示に限定されない。

本発明の撥水撥油剤を水分散型とした場合に本発明の重合体の固形分濃度は、特に限定されないが、通常は 2 ~ 60 Wt%、好ましくは 5 ~ 50 Wt% に調製され、加工にあたっては、これを水によって 0.2 ~ 16 Wt% 程度に希釈した状

態で使用される。そして、かかるエマルジョン型の撥水撥油剤は、有機溶剤型のものに比して、原液の引火点が高い、固形分濃度を高くすることが可能であるなどの利点があり、さらに加工時の作業環境汚染を極小にすることができなどの種々の利点を有するものである。

本発明の撥水撥油剤は、被処理物品の種類などに応じて、任意の方法で被処理物品に適用され得る。例えば、浸漬塗布等のごとき被覆加工の既知の方法により、被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採られる。また、必要ならば適当なる架橋剤と共に適用し、キュアリングを行なっても良い。更に本発明の撥水撥油剤に他の撥水剤や撥油剤あるいは防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料定着剤、防シワ剤などを添加して併用する事ももちろん可能である。

本発明の撥水撥油剤で処理され得る物品は、繊維製品であれば、特に限定なく種々の例をあげることができ。例えば、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエス

テル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンのごとき種々の合成繊維、レーヨン、アセテートのごとき半合成繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維のごとき無機繊維、あるいはこれらの混合繊維及び織物などがあげられる。

[作用]

本発明において、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンを共重合成分として含む水分散型のフッ素系撥水撥油剤組成物において、エマルジョンから未反応の塩化ビニル、塩化ビニリデンの濃度を10ppm以下にせしめることによって、洗濯やドライクリーニングなどの実用上の耐久性などを阻害することなく従来品の懸案であった、保存時の経時変化にともなう撥水撥油剤の形態変化や性能の低下などの問題を有しない保存安定性に優れた撥水撥油剤組成物を提供することができたが、その理由は明確ではない。しかしながらエマルジョンの構成成分である塩化ビニル、塩化ビニリデンの部分は、水分散体中で

は、系中に溶存している塩素イオンによって分解が促進され、またその分解速度は、重合体中の塩化ビニル、塩化ビニリデン部分の分子量が低くなるほど加速されることが知られている。重合後のエマルジョン中に未反応の塩化ビニル、塩化ビニリデンが溶存しているとき、まず、これらの未反応モノマーが、系中に溶存している塩素イオンによって分解されて、新たな塩素イオンの供給源となりえる。この反応によって系中の塩素イオン濃度が上昇するため、モノマーの分解に引き続いて、重合体中の塩化ビニル、塩化ビニリデン部分の分解が加速され、エマルジョンが破壊し、長期の安定性が低下すると考えられる。そこでエマルジョン中から、未反応のモノマーを留去することによって、系中に溶存している塩素イオン濃度の上昇を抑え、その結果、重合体組成物の分解を抑制させることで、エマルジョンの長期の安定性を可能にさせていると考えられる。この説明が本発明を何ら限定するものでないことは勿論である。

[実施例]

次に本発明の実施例についてさらに具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものではない事はもちろんである。

以下の実施例中に示す撥水性、撥油性については、次の様な尺度で示した。すなわち、撥水性は、JIS L-1092のスプレー法による撥水性ナンバー（下記第1表参照）をもって表わし、撥油性は下記第2表に示された試験溶液を試験布の上、二ヶ所に数滴（径約4mm）置き、30秒後の浸透状態により判別した（AATCC-TM 118-1966）。

第 1 表

| 撥水性 No. | 状 態 |
|------------|------------------|
| 100 | 表面に付着湿潤のないもの |
| 90 | 表面にわずかに付着湿潤を示すもの |
| 80 | 表面に部分的湿潤を示すもの |
| 70 | 表面に湿潤を示すもの |
| 50 | 表面全体に湿潤を示すもの |
| 0 | 表裏両面が完全に湿潤を示すもの |

第 2 表

| 撥油性 | 試験溶液 | 表面張力 dyne/cm ²⁵ °C |
|-----|----------------------------------|----------------------------------|
| 8 | n-ヘプタン | 20.0 |
| 7 | n-オクタン | 21.8 |
| 6 | n-デカン | 23.5 |
| 5 | n-ドデカン | 25.0 |
| 4 | n-テトラデカン | 26.7 |
| 3 | n-ヘキサデカン | 27.3 |
| 2 | ヘキサデカン 35部 Nujol 65部 の混合溶液 | 29.6 |
| 1 | Nujol | 31.2 |
| 0 | 1に及ばないもの | — |

なお、撥水性ナンバー、撥油性ナンバーに、+印を付したものは、それぞれの性能がわずかに良好なものを示す。

実施例 1、比較例 1

熱電対式温度計、電流式攪拌機を装着した、ガラス製オートクレーブ（内容積 1 ℓ）中に、パーフルオロアルキルエチルアクリレート（以下 F A） $[C_6F_{11}CH_2CH_2OCOCH=CH_2]$ 120 g、ジ

オクチルマレート 36 g、NN-ジメチルアクリルアミド 4 g、ヒドロキシエチルアクリレート 4 g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル 10 g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド 2 g、アセトン 120 g、水 350 g、アゾビス（ジブチルアミジン）2 塩酸塩と和光化成品 V-50 > 1 g を加え、攪拌しながら約 20 分間窒素置換を行ない塩化ビニル 76 g を加えたのち、60℃に昇温し、重合を開始させる。60℃で 15 時間保温攪拌したのち冷却し、固形分濃度 31% のエマルションを得た。ガスクロマトグラフィーによる共重合反応の転化率は 99.0~99.8%（パーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に対して）であった。また、全反応モノマーに対する安定乳化エマルションの収率は 95~99% であった。続いて、60℃に加熱し、攪拌させながら、窒素ガスによるバブリングを 5 時間おこない、未反応の塩化ビニルを除いた。ガスクロマトグラムで分析をおこなった結果、重合後に約 1000 ppm あっ

実施例 2~6、比較例 2~6

実施例 1 と同様の方法にて、モノマー、乳化剤重合開始剤を変更し乳化重合をおこなった。引き続き実施例 1 に示した未反応モノマーの除去操作をおこなった。一方比較例 2~6 では、実施例 2~6 と同じ仕込み、同じ操作で重合したが、そののち未反応モノマー除去の操作をおこなわなかった。用いたモノマー、乳化剤、重合開始剤を第 3 表、第 4 表に示した。

た未反応の塩化ビニルは、6 ppm まで減少した。バブリングによる未反応塩化ビニルを除去した物を実施例 1、バブリング前で未反応塩化ビニルを高濃度含む重合組成物を比較例 1 とした。

第 3 表

| 実施例 比較例 | 仕込みモノマー組成 / 仕込み量 (g) | ノニオン系乳化剤 / 仕込み量 (g) | 開始剤 |
|------------|--|------------------------|---------|
| 1 | FA/VCE/DOM/HEA/NH-DMAm = 120/76/36/4/4 | ポリオキシエチレンラウリルエーテル = 10 | 第 4 表 C |
| 2 | FA/VCE/DOM/HEA/NH-DMAm = 120/70/42/4/4 | ポリオキシエチレンラウリルエーテル = 10 | 第 4 表 A |
| 3 | FA/VdC/DOM/HEA/NH-DMAm = 120/76/36/4/4 | ポリオキシエチレンラウリルエーテル = 10 | 第 4 表 B |
| 4 | FA/VCE/DOM/HEA/NH-DMAm = 120/70/42/5/3 | ポリオキシエチレンラウリルエーテル = 14 | 第 4 表 C |
| 5 | FA/VdC/DOM/N-MAM = 120/76/36/8 | ポリオキシエチレンラウリルエーテル = 10 | 第 4 表 B |
| 6 | FA/VCE/DOM/N-MAM = 120/80/32/8 | ポリオキシエチレンラウリルエーテル = 10 | 第 4 表 C |

VCe: 塩化ビニル VdC: 塩化ビニリデン DOM: ジオクチルマレート
HEA: ヒドロキシエチルアクリレート NH-DMAm: NN-ジメチルアクリルアミド
N-MAM: N-メチルアクリルアミド
ポリオキシエチレンラウリルエーテル : EO 付加モノ数 平均 20 個
ポリオキシエチレンラウリルエーテル : EO 付加モノ数 平均 20 個
ポリオキシエチレンラウリルエーテル : EO 付加モノ数 平均 18 個

比較例 7 ~ 11

第 4 表

| 重合開始剤名称 | 構造式 | 重合開始剤略号 |
|--------------------------------------|-----|---------|
| 2,2'-アビス[2-(2-メチルプロパ-2-イル)プロパン] | | A |
| 2,2'-アビス[2-(2-メチル-1,1-ヒドロキシエチル)プロパン] | | B |
| 2,2'-アビス[2-(2-メチル-2-ヒドロキシエチル)プロパン] | | D |

布を30秒間浸漬し、2本のゴムローラーの間で布をしぼって、ウェットピックアップを30%とした。次いで、110℃で90秒間乾燥、更に170℃で60秒間熱処理した。かくして得られた処理布について撥水撥油性能を測定した結果を耐久性試験後の撥水撥油性能と共に、下記第5表、第6表にまとめて示した。

第5表

| 実施例 | 残存塩化ビニル濃度/100 | 撥水撥油性(初期) | | 撥水撥油性(耐久試験後) | | 耐塩定性* | 撥水撥油性(耐塩試験後) | |
|-----|---------------|-----------|-----|--------------|-----|-------|--------------|-----|
| | | 撥水性 | 撥油性 | 撥水性 | 撥油性 | | 撥水性 | 撥油性 |
| 1 | 6 | 100 | 5 | 80 | 2 | ほぼなし | 100 | 5 |
| 2 | 10 | 100 | 6 | 80+ | 3 | ほぼなし | 100 | 6 |
| 3 | 8 | 100 | 6 | 80 | 4 | ほぼなし | 100 | 6 |
| 4 | 8 | 100 | 6 | 80 | 3 | ほぼなし | 100 | 6 |
| 5 | 10 | 100 | 6 | 80 | 4 | ほぼなし | 100 | 6 |
| 6 | 10 | 100 | 6 | 80 | 3 | ほぼなし | 100 | 6 |
| 比較例 | | | | | | | | |
| 1 | 1000 | 100 | 5 | 80 | 2 | ほぼ多い | 80 | 1 |
| 2 | 950 | 100 | 6 | 80+ | 3 | ほぼ多い | 80+ | 2 |
| 3 | 1050 | 100 | 6 | 80 | 4 | ほぼ多い | 70 | 2 |
| 4 | 1020 | 100 | 6 | 80 | 3 | ほぼ多い | 70 | 2 |
| 5 | 1080 | 100 | 6 | 80 | 4 | ほぼ多い | 50 | 1 |
| 6 | 1060 | 100 | 6 | 80 | 3 | ほぼ多い | 50 | 1 |

* 1 50℃での相湿度中に2ヶ月間放置し、その後のエマルジョンの状態を目視で観察する。

実施例1と同様の方法にて、モノマー、乳化剤重合開始剤を変更し乳化重合を行なった。引き続き実施例1に示した未反応モノマーの除去操作をおこなったがこの際、除去操作の時間を短縮することによって、未反応塩化ビニルモノマーの残存量を調節したサンプルを比較例7~11として得た。それぞれの比較例に残存する塩化ビニルモノマー量を第6表に示した。

以上の方法にて得られた乳化エマルジョンの固形分濃度を12重量%にしたラテックスを原液として、撥水撥油性能の試験を行なった。ラテックス原液を水により希釈し、原液の水に対する割合を、1.5%とした。これに併用樹脂としてメラミン樹脂を形成するスミテックスレジンM-3およびスミテックスアクセラレーターACXを加えて処理液とし、撥水撥油性能を測定した。試験はナイロンタフタ布について行ない、撥水撥油処理は次の様に行なった。即ち、前記のごとく希釈したラテックス処理液に試験

〔発明の効果〕

本発明は、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンを共重合成分として含むフッ素系水分散型撥水撥油剤において、重合反応ののちに、未反応の塩化ビニルまたは塩化ビニリデンをエマルジョン中から除去することによって、従来の高い耐久性を維持しながら、保存安定性に優れた撥水撥油剤を提供することが可能となった。また、保存安定性が向上したことによって、従来安定性の面から供給に問題のあった高濃度品を供給することが可能になった。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮
代理人 安 西 一夫

第6表

| 比較例 | 残存塩化ビニル濃度/ppm | 撥水撥油性 (初期) | | 撥水撥油性 (耐久試験後) | | 貯蔵安定性 ^{※1} | 撥水撥油性 (貯蔵試験後) | |
|-----|---------------|------------|-----|---------------|-----|---------------------|---------------|-----|
| | | 撥水性 | 撥油性 | 撥水性 | 撥油性 | | 撥水性 | 撥油性 |
| 7 | 20 | 100 | 5 | 80 | 2 | 沈降物少 | 80+ | 4 |
| 8 | 40 | 100 | 5 | 80 | 2 | 沈降物あり | 80 | 2 |
| 9 | 100 | 100 | 5 | 80 | 2 | 沈降物あり | 80 | 2 |
| 10 | 200 | 100 | 5 | 80 | 2 | 沈降物多い | 80 | 1 |
| 11 | 800 | 100 | 5 | 80 | 2 | 沈降物多い | 80 | 1 |

※1 50℃での恒温槽中に2ヶ月間放置し、その後のエマルジョンの状態を目視で観察する。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)4月19日

【公開番号】特開平4-80218

【公開日】平成4年(1992)3月13日

【年通号数】公開特許公報4-803

【出願番号】特願平2-190817

【国際特許分類第5版】

| | | | |
|------|--------|-----|---------|
| C08F | 220/22 | MMT | 7242-4J |
| | 214/06 | MKF | 9166-4J |
| | 214/08 | MKH | 9166-4J |
| C09K | 3/18 | 102 | 8318-4H |
| | | 103 | 8318-4H |

手続補正書

平成5年6月30日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第190817号

2. 発明の名称

水分散型撥水撥油剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名 称 (004) 旭硝子株式会社

4. 代理人

住 所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル

氏 名 弁理士(7179) 内 田 明

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正により増加する請求項の数 なし

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

- 1) 明細書第7頁下から第7行の「トライ」を「ドライ」に訂正する。
- 2) 明細書第8頁第6行の「窒素」を「窒素を」に訂正する。
- 3) 明細書第15頁第19行の「でくる」を「できる」に訂正する。
- 4) 明細書第20頁第1行の「NN」を「N, N」に訂正する。
- 5) 明細書第23頁第4表において「重合開始剤名称」の欄の「2, 2'-アビス(2-メチルプロピル)ジクロライド」を「2, 2'-アビス(2-メチルプロピル)ジクロライド」に訂正する。

以 上

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)